

- (19) Japan Patent Office (JP)
(12) Patent Disclosure Report (A)
(11) Patent Application Disclosure No.: 2000-26783
(P2000-26783A)
(43) Disclosure Date: January 25, 2000

(51) Int. Cl. ⁷	Identification No.	FI	Subject code (reference)
C09D 11/18		C09D 11/18	4J039

Examination Request: Not yet requested
Number of claims: 15
FD
(Total of 6 pages)

(21) Patent Application: Hei 10-211928

(22) Date of Application: July 10, 1998

(71) Applicant: 390039734
Sakura Craypas (Sakura Color Products Corporation)
1-6-20 Morinomiya Chuo, Chuo-ku, Osaka City
(72) Inventor: Shinji Tsujio
At Sakura Craypas (Sakura Color Products Corporation)
1-10-17 Morinomiya Chuo, Chuo-ku, Osaka City
(74) Agent: 100104581
Yoshiaki Miyazaki, Attorney

F subject (reference) 4J039, AB01, AD01, BE01, BE22, CA06, EA18,
FA03, GA27

(54) Title of the invention: Water-based erasable ink composition for ballpoint pens

(57) Abstract

Issue: To be able to make stable markings with light pen pressure, to be able to erase the markings cleanly by heat, such as by ironing, and to be able to remove the markings simply by washing. To have superior storage stability, such as the polyethylene particles not separating from the ink composition, and to have a superior degree of whiteness in the pen markings.

Means of resolution: The composition uses dispersed polyethylene wax particles having a particle size of 0.3~10 μm as the colorant, contains 5~35 wt% solids in

relation to the total weight of the ink composition, and contains 0.01~5 wt% polysaccharides in relation to the total weight of the ink composition.

Claims

Claim 1

A water-based erasable ink composition for ballpoint pens containing dispersed polyethylene particles as the colorant, and containing polysaccharides.

Claim 2

A water-based erasable ink composition for ballpoint pens described in Claim 1 wherein the polyethylene particles are polyethylene wax particles.

Claim 3

A water-based erasable ink composition for ballpoint pens described in Claim 1 or Claim 2 wherein the particle size of the polyethylene particles is 0.3~10 μm .

Claim 4

A water-based erasable ink composition for ballpoint pens described in any of Claims 1 through 3 wherein the polyethylene particles are distributed by water emulsion or water dispersion.

Claim 5

A water-based erasable ink composition for ballpoint pens cited in any of Claims 1 through 4 wherein the polyethylene particles are contained at 5~35 wt% in solid weight solid in relation to the total weight of the ink composition.

Claim 6

A water-soluble ink composition for ballpoint pens cited in any of Claims 1 through 5 wherein the polysaccharides are at least one compound selected from microbial polysaccharides and their derivatives, water-soluble plant polysaccharides and their derivatives, or water-soluble animal polysaccharides and their derivatives.

Claim 7

A water-based erasable ink composition for ballpoint pens described in Claim 6 wherein the microbial polysaccharides and their derivatives are at least one compound selected from pullulan, xanthan gum, welan gum, rhamnan gum, succinoglycan, or dextran.

Claim 8

A water-based erasable ink composition for ballpoint pens described in any of Claims 1 through 7 wherein the polysaccharides are contained at 0.01~5 wt% in relation to the total weight of the ink composition.

Claim 9

A water-based erasable ink composition for ballpoint pens described in any of Claims 1 through 8 wherein the viscosity of the ink composition is 100~10000 cps.

Claim 10

A water-based erasable ink composition for ballpoint pens described in any of Claims 1 through 9 wherein 0.5~10 wt% moisturizing agent is included

Claim 11

A water-based erasable ink composition for ballpoint pen-type chalk composed of the water-based erasable ink composition described in any of Claims 1 through 10.

Claim 12

A water-based erasable ballpoint pen filled with a water-based erasable ink composition for ballpoint pens described in any of Claims 1 through 10.

Claim 13

A water-based erasable ballpoint pen wherein the water-based erasable ink composition for ballpoint pens is loaded in an ink storage tube; a reverse flow prevention agent is loaded in the rear end of the ink composition that is loaded in said ink storage tube and follows after the ink as it is discharged; and a tip stopper that mates with a ball tip is connected to the front end.

Claim 14

Water-based erasable ballpoint pen-type chalk that is filled with the water-based erasable ink composition described in any of Claims 1 through 10.

Claim 15

Water-based erasable ballpoint pen-type chalk wherein the water-based erasable ink composition for ballpoint pens is loaded in an ink storage tube; a reverse flow

prevention agent is loaded in the rear end of the ink composition that is loaded in said ink storage tube and follows after the ink as it is discharged; and a tip stopper that mates with a ball tip is connected to the front end.

Detailed description of the invention

0001

Technical field of the invention

The present invention is related to a water-based erasable ink composition for ballpoint pens, and in particular, the present invention is related to water-based erasable ink composition for ballpoint pen-type chalks suitable for chalk use.

0002

Prior art

Solid chalks have long been used as a writing implement in textile factories to mark cloth. Recently, felt tip pen-type chalks have been commercially marketed, and are used in textile factories and in the home. In addition, disclosed in Japan Unexamined Patent Publication No. H6-55918 is an ink composition including salicylic acid as an ink composition that is soaked in cotton in the ink tank of a pen.

0003

Problems to be solved by the invention

However, when using solid chalk, it is rather difficult to make a mark unless pressing down on the fabric firmly, and therefore this could never be called something easy to use. Moreover, when using solid chalk, because it is a solid, there is the problem that it is unstable and the line comes out in light and dark shading. Further, the color of the markings made cannot be easily removed, and the removal characteristics are poor.

0004

Meanwhile, in regard to the ink composition described in Japan Unexamined Patent Publication No. H6-55918, when loading this composition in a pen that has a fiber bundle pen tip and a cotton filled ink tank, although the aforementioned removal characteristics become manifest and the pen has satisfactory ease of use compared to solid chalk, there are the problems that the markings on the cloth surface do not have the same whiteness as the solid chalk, the amount of ink that flows out varies depending on the degree of pen pressure making the line prone to have light and dark shading, and the line width of the

marking is not fixed. Further, there are the problems that the colorant deposits on the tip of the pen, and a strong odor appears when adding heat such as by ironing.

0005

At this point, previously submitted, unpublished Japan Patent Application No. H9-160584 disclosed a water-based ink for a chalk marker that included dispersed polyethylene particles as a colorant. This was suitable ink because a stable marking could be obtained with light pen pressure, the ink could be cleanly erased by ironing, and it was simple to remove by washing with water.

0006

However, when using this ink composition in marking pens with a fiber bundle pen tip and a cotton filled ink tank, the polyethylene dispersion ability apparently caused the polyethylene particles to separate from the ink composition, and to easily clog the pen tip and the ink tank. This caused the problems diminished writing characteristics and deterioration of the degree of whiteness in the markings.

0007

The purpose of the present invention is to offer a water-based erasable ink composition that can obtain white, stable markings with light pen pressure, that can be cleanly erased by applying heat such as by ironing, and that makes markings that can be easily removed by washing. The purpose is also to provide an ink composition that is superior in storage stability such that the polyethylene particles do not separate from the ink composition.

0008

Means to resolve the problems

As a result of diligent study in order to solve the aforementioned problems, the present inventors discovered that all of the aforementioned problems could be resolved by compounding polysaccharides in the dispersed polyethylene, and by making this into a configuration that is limited to being an ink composition for ballpoint pens. Thus the present invention was perfected.

0009

Specifically, the present invention is a water-based erasable ink composition for ballpoint pens that contains dispersed polyethylene particles as the colorant, and that contains polysaccharides.

0010

Consequently, when the ink composition of the present invention is applied to a water-based ballpoint pen specifically for chalk, the polyethylene particles contained as the colorant are compounded with polysaccharides, and storage stability is provided to free ink storage tube specific to ballpoint pens. There is no separation or congealing even when stored over a long period of time. Moreover, no clogging of the ball tip of the pen occurs, and markings with a superior degree of whiteness can be provided.

0011

Meanwhile, the polyethylene particles dispersed in water do not form a film at room temperature and are not transparent. However, they have the characteristic that a transparent film is obtained when heating. Specifically, the polyethylene particles do not generally form a film at room temperature and their presence can be visually confirmed. However, because the glass transition point or the melting point and flow temperature is 95~120° C, the particles melt and flow when applying heat, for example, by ironing, and become a clear film.

0012

In this way, because the present invention is an ink composition that uses polyethylene particles that have a film formation temperature higher than that of room temperature, the particles are transparent when writing, become white when dried, and the markings appear to have about the same whiteness on the cloth surface as those of solid chalk. Moreover, there is no unpleasant odor even when applying heat by ironing. When heating by ironing, a film is formed, and the film is transparent. Thus, the markings appear to the naked eye to have been erased and the markings can be corrected any number of times. Further, these particles can be thoroughly removed by washing in water because they easily disperse in water.

0013

Consequently, the ink composition of the present invention is suitably used as a water-based ballpoint pen-type chalk. However, the ink composition of the present invention is not limited to such a use. For example, it can be used as a "Erasable marking ballpoint pen" for t-shirts, notes, drawing paper, and books, which are of high interest because they have not been offered before. The ink composition of the present invention can have a large range of applications.

0014

Forms of embodying the invention

The polyethylene particles that can be used in the present invention are not limited to these characteristics, but polyethylene wax can be suitably used. Moreover, it is preferable that the melting point is 85° C~130° C and that the particles can be stably dispersed in water.

0015

The particle size of the polyethylene particles is not particularly limited, but 0.3~10 μm is preferable. If the particle size of the polyethylene particles exceeds 10 μm , adhesion to the cloth surface becomes poor, and if smaller than 0.3 μm , they become a little difficult to remove by washing with water. Further, in terms of storage characteristics, it is preferable that the polyethylene particles be of the oxide type.

0016

It is preferable that the polyethylene particles are compounded as a water-based emulsion or water-based dispersion. Further, it is possible to use a stock commercial water-based emulsion or water-based dispersion in this situation. However, for example, it is possible to administer the powdered polyethylene particles into an aqueous solution containing a dispersant while agitating, to place this on dispersion equipment, and to use the result as a water-based dispersion solution.

0017

It is possible to cite, for example, the products named "AC polyethylene 629," and "AC polyethylene 655" manufactured by Allied Chemical Co. for use as a water-based emulsion or water-based dispersion of polyethylene particles. The products named "Polyethylene wax CJ-137," and "Polyethylene wax CJ-71" manufactured by Koyo Chemical Co. may also be cited as examples. Of these, the product named "AC polyethylene 655" manufactured by Allied Chemical Co. and the product named "Polyethylene wax CJ-137" manufactured Koyo Chemical are suitable.

0018

The amount of polyethylene particles used is not particularly limited, but 5~35 wt% in solid weight, preferably 10~25 wt% in solid weight, is sufficient for implementation. If the amount of polyethylene particles used is less than 5 wt% in solid weight, the whiteness of the markings disappears. Meanwhile, if the polyethylene particles exceed 35 wt% in solid weight, the viscosity increases and the fluidity of the ink on the cloth becomes poor. The writing performance drops, and inevitably this is not suitable as a ballpoint pen.

0019

Further, if a powder of polyethylene particles is used such as the product named "AC polyethylene" manufactured by Allied Chemical Co., it is preferable to use a dispersant as previously described. Polyoxyethylene nonylphenyl ether, polyoxyethylene alkyl ether, polypropylene glycol polyethylene glycol block copolymer, polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer, and alkyl benzene sodium sulfonate maybe cited as dispersants.

0020

Natural polysaccharides such as microbial polysaccharides and their derivatives, water-soluble plant polysaccharides and their derivatives, and water-soluble animal polysaccharides and their derivatives may be cited as polysaccharides can be used in the present invention. For example, pullulan, xanthan gum, welan gum, rhamsan gum, succinoglycan, and dextran may be cited as microbial polysaccharides. Water-soluble plant polysaccharides and their derivatives include, for example, tragacanth gum, guar gum, tara gum, locust bean gum, ghadi gum, arabino galactan gum, gum Arabic, quince seed gum, pectin, starch, sairium [phonetic] seed gum, carrageen gum, alginic acid and Agar. Gelatin and casein are, for example, included in water-soluble animal polysaccharides and their derivatives.

0021

In particular, microbial polysaccharides and their derivatives, and in particular xanthan gum, welan gum, and rhamsan gum may be cited as preferable polysaccharides. The product named "KELZAN" manufactured by Sansho Co., Ltd. can be suitably used as a xanthan gum. The product named "K1A96" manufactured by Sansho Co., Ltd. may be suitably used as a Welan gum. The product named "K7C233" manufactured by Sansho Co., Ltd. may be suitable used as a rhamsan gum.

0022

Polysaccharides may be used singly, or in combinations of two or more kinds. The amount of polysaccharides used may, for example, be in the range of 0.01~5 wt% in relation to the total weight of the ink composition, preferably in the range of 0.03~0.5 wt%, and optimally in the range of 0.05~0.2 wt %. If the amount of polysaccharides used is less than 0.01 wt %, the dispersion characteristics drop, the polyethylene particles easily separate and coagulate, and the storage stability deteriorates. On the other hand, if 0.5 wt% is exceeded, the viscosity of the ink composition becomes high, the writing characteristics drop, but it is still practical. However, if 5 wt% is exceeded, it becomes excessively high viscosity, the writing characteristics deteriorate, and this is not preferable in terms of practicality. On

the other hand, if more than 0.05 wt% polysaccharides are added, the long term storage stability is improved.

0023

It is preferable to use a moisturizing agent in the ink composition of the present invention in order to prevent scratchy marks caused by the drying of the pen tip. Propylene glycol, glycerin, ethylene glycol, diethylene glycol, polyethylene glycol, and ethylene glycol may be cited as moisturizing agents. If using a ballpoint pen-type chalk, propylene glycol, glycerin, and ethylene glycol are particularly suitable.

0024

The amount of moisturizing agent used is not particularly limited, and 0.5~10 wt% can be sufficient in practical terms. The preferable range is 1~3 wt%. If the amount of moisturizing agent used is less than 0.5 wt%, the pen tip becomes dry and scratchy marks can be easily produced when writing. If the amount of moisturizing agent used exceeds 10 wt%, it becomes difficult to dry (difficult for the water to evaporate), and although the mark will become white, this will take time, and the coloration of the white will become weak.

0025

Moreover, it is preferable to use a preservative in the ink composition of the present invention in order to prevent decay or growth. For example, sodium benzoate, the product named "Proxel XL-2" manufactured by Geneca Co., or the product named "Courtside H" manufactured by Takeda Pharmaceuticals may be used. 0.1~2.0 wt% is sufficient in practical terms for the amount of preservative used, and the preferable range is 0.3~1.0 wt%. If the amount of preservative used is less than 0.1 wt%, the preservative effect is poor. In contrast, even if more than 2.0 wt% were used, it will be difficult to manifest any notable preservative effect beyond that.

0026

Water is used in the present invention. It is sufficient in practical terms to use 50~90 wt% water, but the suitable range is 65~85 wt%. Further, it is preferable that the viscosity of the ink composition of the present invention be 100~10000 cps.

0027

The water-based erasable ink composition for ballpoint pens of the present invention may be obtained by the following manufacturing method. Specifically, when the polyethylene particles are a powder, the polyethylene particles are

administered while agitating in an aqueous solution that already has the dispersant in it. Next, this is placed on a dispersing device and made into an aqueous dispersed solution. A commercially prepared aqueous dispersion type or aqueous emulsion type dispersion solution may be used as is. The polysaccharide is made into a 1% solution in advance by using, for example, a Cornel mixer, and this is used. Everything except the dispersion solution is first agitated thoroughly, and afterwards, the dispersion solution is gradually while agitating. Next, the ink is degassed after agitation, and this makes the final ink composition.

0028

Embodiment

Water-based erasable ink compositions for ballpoint pens were prepared for embodiments and comparative examples using the following compositions based on the aforementioned manufacturing method.

0029

(Embodiment 1)

Polyethylene wax emulsion (40% solid weight) (Product name "Polyethylene wax CJ-137" manufactured by Koyo Chemical Co.)	50.0 wt parts
--	---------------

Rhamsan gum (Product name "K7C233" manufactured by Sansho Co., Ltd.)	0.15 wt parts
--	---------------

Ethylene glycol (Moisturizing agent)	6.0 wt parts
--------------------------------------	--------------

Proxel XL-2 (Preservative, product name from Geneca Co.)	0.2 wt parts
--	--------------

Courtside H (Preservative, name of product manufactured by Takeda Pharmaceutical Co., Ltd.)	0.3 wt parts
---	--------------

Water	43.35 wt parts
-------	----------------

0030

(Embodiment 2)

Polyethylene wax (Powder) (Product name "AC polyethylene 655" manufactured by Allied Chemical Co.)	15.0 wt parts
---	---------------

Polyoxyethylene nonylphenyl ether (Dispersant)	3.0 wt parts
--	--------------

Xanthan gum (Product name "KELZAN" manufactured by Sansho Co., Ltd.)	0.2 wt parts
Glycerin (Moisturizing agent)	4.0 wt parts
Sodium benzoate (Preservative)	1.5 wt parts
Water	76.3 wt parts

0031

(Embodiment 3)

Polyethylene wax emulsion (40% solid weight) (Product name "Polyethylene wax CJ-137" manufactured by Koyo Chemical Co.)	15.0 wt parts
Rhamsan gum (product name "K7C233" manufactured by Sansho Co., Ltd.)	0.2 wt parts
Ethylene glycol "Moisturizing agent"	2.0 wt parts
Proxel XL-2 (Preservative, name of product manufactured by Geneca Co.)	0.2 wt parts
Courtside H (Preservative, name of product manufactured by Takeda Pharmaceutical Co.)	0.3 wt parts
Water	82.3 wt parts

0032

(Embodiment 4)

Polyethylene wax emulsion (40% solid weight) (Product name "Polyethylene wax CJ-137" manufactured by Koyo Chemical Co.)	81.5 wt parts
Rhamsan gum (product name "K7C233" manufactured by Sansho Co., Ltd.)	

	0.15 wt parts
Ethylene glycol "Moisturizing agent"	3.0 wt parts
Proxel XL-2 (Preservative, name of product manufactured by Geneca Co.)	0.2 wt parts
Courtside H (Preservative, name of product manufactured by Takeda Pharmaceutical Co.)	0.3 wt parts
Water	14.85 wt parts

0033

(Comparative example 1) The rhamsan gum was omitted from the compound composition of Embodiment 1, and other than adjusting for the weight of this part of the compound with water, an ink composition the same as Embodiment 1 was made.

0034

(Comparative example 2) The polyethylene wax CJ-137 in the compound composition of Embodiment 1 was changed from 50.0 wt parts to 10.0 wt parts, and other than adjusting for the weight of that part of the compound with water, an ink composition the same as Embodiment 1 was made.

0035

(Comparative example 3) The polyethylene wax CJ-137 in the compound composition of Embodiment 1 was changed from 50.0 wt parts to 92.5 wt parts, and except for adjusting for the weight of that part of the compound with water, an ink composition the same as Embodiment 1 was made.

0036

Next, refillable water-based ballpoint pens were made by filling the various ink compositions of the aforementioned embodiments and comparative examples into ink storage tubes. A reverse flow prevention agent was packed in the rear end of the ink composition filled in these ink storage tubes in order to follow the ink as it flows out. A tip stopper that mates with a ball tip was connected to the front end. Again, these water-based ballpoint pens that were filled with various ink compositions were evaluated for whiteness and erasure when marking on cloth, storage stability of the ink composition, and writing characteristics as a chalk.

0037

Further, refillable water-based ballpoint pens were used as described above in the embodiments and comparative examples, but water-soluble ballpoint pens that have a non-refillable ink storage tube as the structural element could be applied.

0038

A ball with a diameter of 0.8 mm was used for the ballpoint pens tested above. However, a ball diameter in the range of 0.3~1.2 mm could be suitably used in the water-based ballpoint pens filled with the erasable ink compositions of the present invention, and it is optimum to use a ball diameter in the range of 0.6~0.8 mm.

0039

In addition, the whiteness of a mark written on black cloth was measured using a meter (product name "CR-241" manufactured by Minolta Co.) in conformity to the method cited for items stipulated in JIS Z8729. The measurement results are indicated in measured color values of "L*." A larger "L*" value indicates a higher degree of whiteness.

0040

The erasing characteristics were evaluated by measuring the color values for the mark, the black cotton cloth, and the mark after erasure by ironing using the following equation. In the following equation, the "L*" value indicates the measured color value of the mark, the "L0*" indicates the measured color value of the black cotton cloth, and the "L1*" indicates the measured color value after erasure by ironing.

The erasure characteristics (%) = $\{(L^* - L1^*) / (L^* - L0^*)\} \times 100$

0041

The storage stability was evaluated by placing some ballpoint pens straight up and some at a slant in temperatures of 50° C, 4° C, and room temperature respectively. The separation of the ink was visually observed after one month.

0042

The writing characteristics as a chalk were evaluated by actually writing on black cotton cloth.

0043

Table 1

	Embodiment				Comparative example		
	1	2	3	4	1	2	3
Polyethylene wax dispersion (Solid weight)	50.0 (20)		15.0 (6.0)	81.5 (32.6)	50.0 (20)	10 (4.0)	92.5 (37.0)
Polyethylene wax (Powder)		15.0					
Rhamsan gum	0.15		0.2	0.15		0.15	0.15
Xanthan gum		0.2					
Polyoxyethylene nonylphenyl ether		3.0					
Moisturizing agent	6.0	4.0	2.0	3.0	6.0	6.0	6.0
Preservative, antiseptic	0.5	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Water	43.35	76.3	82.3	14.85	43.5	83.35	0.85
Degree of whiteness (L*)	62.75	41.16	42.65	72.38	56.72	21.32	72.4
Storage stability characteristics	Satisfactory	Satisfactory	Satisfactory	Satisfactory	Separated	Satisfactory	Satisfactory
Erase characteristics (%)	100%	98%	100%	100%	97%	98%	98%
Writing characteristics	Satisfactory	Satisfactory	Satisfactory	Satisfactory	Too much ink	Satisfactory	Scratchy ink

0044

The water-based erasable ink composition for ballpoint pens filled with the ink composition of the present embodiments could be used with light pen pressure. Just a small amount of ink flowed out of the pen, the line width of the marking that appeared on the cloth was constant, there was no light and dark shading of the line, and there was no deposit of colorant on the tip of the pen.

0045

On the other hand, when the ink composition of comparative example 1, which contained the polyethylene particles but did not contain polysaccharides, was used for ballpoint pen-type chalk, it lacked storage stability, there was separation, and too much ink flowed out. In contrast, the ink composition of the embodiments had satisfactory whiteness, superior storage ability, and satisfactory erasure and writing characteristics.

0046

Moreover, to guarantee sufficient whiteness on the line marking, it is preferable to compound 5 wt% or more of polyethylene particles as solid weight. On the other hand, if an excess of 35 wt% polyethylene particles are compounded as solid weight, the viscosity increases, the flow of the ink onto the cloth deteriorates, the writing characteristics decrease, and it is not necessarily suitable as a water-based ballpoint pen, and in particular as a ballpoint pen-type chalk.

0047

Effects of the invention

As described above, the ink composition of the present invention is a water-based erasable ink composition for ballpoint pens that contains dispersed polyethylene particles as the colorant, and that contains polysaccharides. Therefore, the present invention can be used with light pen pressure, only a small amount of ink flows out, and the line width of the markings that appear on the cloth are constant and do not have light and dark shading. Further, the colorant does not deposit on the tip of the pen, the markings can be erased by heating, such as by ironing, and the marking can be easily removed by washing with water.

0048

Moreover, the ink composition of the present invention has particularly superior storage stability, wherein the polyethylene particles do not separate from the ink composition. The markings have superior whiteness.

0049

Consequently, the present invention can be suitably used as a ballpoint pen-type chalk. Also, not only can the present invention be used as a ballpoint pen-type chalk, but it can also be used as a "ballpoint pen for erasable writing" which is of extreme interest because it has never been offered before. The present invention can be applied in a wide variety of uses.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-26783
(P2000-26783A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) IntCl⁷

識別記号

FI

キーワード (参考)

C09D 11/18

C09D 11/18

4J039

審査請求 未請求 請求項の数15 FD (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-211928

(22) 出願日 平成10年7月10日 (1998.7.10)

(71) 出願人 390039734

株式会社サクラクレパス

大阪府大阪市中央区森ノ宮中央1丁目6
20号

(72) 発明者 辻尾 伸二

大阪府大阪市東成区中道1丁目10番17号
株式会社サクラクレパス内

(74) 代理人 100104581

弁理士 宮崎 伊章

Fターム (参考) 4J039 AB01 AD01 BE01 BE22 CA06
EA18 FA03 GA27

(54) 【発明の名称】 ボールペン用水性消去性インキ組成物

(57) 【要約】

【課題】 軽い筆圧で安定したマーキングを得ることができ、またアイロンがけなどの熱によってもきれいに消去することができ、さらに水洗で簡単に取り去ることができると共に、ポリエチレン粒子がインキ組成物から分離することがない等保存安定性に優れ、また筆跡の白色度に優れている。

【解決手段】 分散された粒径0.3~10 μ mのポリエチレンワックス粒子を着色剤としてインキ組成物全量に対して固形量で5~35重量%含有し、さらに多糖類をインキ組成物全量に対して0.01~5重量%含有している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散されたポリエチレン粒子を着色剤として含有し、さらに多糖類を含有するボールペン用水性消去性インキ組成物。

【請求項2】 ポリエチレン粒子はポリエチレンワックス粒子である請求項1記載のボールペン用水性消去性インキ組成物。

【請求項3】 ポリエチレン粒子の粒径が0.3～10 μmである請求項1又は2記載のボールペン用水性消去性インキ組成物。

【請求項4】 ポリエチレン粒子が、水性エマルジョン又は水性ディスパーションとして配合されてなる請求項1乃至3のいずれかに記載のボールペン用水性消去性インキ組成物。

【請求項5】 ポリエチレン粒子が、インキ組成物全量に対して固形量で5～35重量%含有されている請求項1乃至4のいずれかに記載のボールペン用水性消去性インキ組成物。

【請求項6】 多糖類が、微生物産系多糖類又はその誘導体、水溶性植物系多糖類又はその誘導体、水溶性動物系多糖類又はその誘導体の群から選択された少なくとも一種の化合物である請求項1乃至5のいずれかに記載のボールペン用水性消去性インキ組成物。

【請求項7】 微生物産系多糖類又はその誘導体が、ブルラン、キサンタンガム、ウェランガム、ラムザンガム、サクシノグルカン、デキストランの群から選択された少なくとも一種の化合物である請求項6記載のボールペン用水性消去性インキ組成物。

【請求項8】 多糖類が、インキ組成物全量に対して0.01～5重量%含有されている請求項1乃至7のいずれかに記載のボールペン用水性消去性インキ組成物。

【請求項9】 インキ組成物の粘度が100～1000 cpsである請求項1乃至8のいずれかに記載のボールペン用水性消去性インキ組成物。

【請求項10】 さらに保湿剤を0.5～10重量%含有する請求項1乃至9のいずれかに記載のボールペン用水性消去性インキ組成物。

【請求項11】 請求項1乃至10のいずれかに記載の水性消去性インキ組成物から構成されたボールペン型チャコ用水性消去性インキ組成物。

【請求項12】 請求項1乃至10のいずれかに記載の水性消去性インキ組成物が充填された水性消去性ボールペン。

【請求項13】 インキ収容管に水性消去性インキ組成物が充填され、該インキ収容管に充填されたインキ組成物の後端部に更に当該インキの流出と共に追隨する逆流防止剤が充填され、このインキ収容管に、先端にボールチップが嵌合した先栓を接続してなる水性消去性ボールペン。

【請求項14】 請求項1乃至10のいずれかに記載の

水性消去性インキ組成物が充填された水性消去性ボールペン型チャコ。

【請求項15】 インキ収容管に水性消去性インキ組成物が充填され、該インキ収容管に充填されたインキ組成物の後端部に更に当該インキの流出と共に追隨する逆流防止剤が充填され、このインキ収容管に、先端にボールチップが嵌合した先栓を接続してなる水性消去性ボールペン型チャコ。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボールペン用水性消去性インキ組成物に関し、特にチャコ用として好適に用いられるボールペン型チャコ用水性消去性インキ組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、縫製工場等において生地にマーキングする筆記具としてチャコという固形ものが古くから用いられていた。また、最近では、サインペンタイプのチャコが市販され、縫製工場や家庭において使用されている。また、特公平6-55918号公報には、サインペンのインキタンクの中綿に含浸させるインキ組成物として、サリチル酸を含有するインキ組成物が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、固形のチャコの場合、かなり強く押さえて生地にマーキングしなければマークを付すことは困難であるため、決して使い勝手が良好であるとはいえるものではなかった。また、固形のチャコの場合、固形であるため、その線跡に濃淡が出て不安定となる問題があった。また、記載した筆跡を簡単に消色することができず、消去性に乏しかった。

【0004】一方、特公平6-55918号のインキ組成物の場合、これをペン先が繊維束であって中綿のインキタンクをもつサインペンに充填して使用すると、上記の消去性を発揮し、しかも固形のチャコと比較すれば使用勝手は良好であるものの、生地表面の線跡には固形のチャコほどの白さが出ず、また、筆圧の程度によってインキの流出量が異なり濃淡がでやすく、さらに筆跡の線幅が一定でなくなる問題があった。更に、ペン先に着色剤が析出するほか、アイロンがけなどの熱を加えると強い臭いがするなどの問題があった。

【0005】この点で、先に提案した未公開の特願平9-160584号は、分散されたポリエチレン粒子を着色剤として含むチャコマーカー用水性インキを開示している。かかるインキは、軽い筆圧で安定したマーキングを得ることができ、またアイロンがけなどによってもきれいに消去することができ、さらに水洗で簡単に取り去ることができるため好適なものである。

【0006】しかし、かかるインキ組成物を、ペン先が繊維束でインキタンクが中綿であるマーキングペンに使

用すると、ポリエチレンの分散安定性に起因すると思われるが、ポリエチレン粒子がインキ組成物から分離し、ペン先及びインキタンク中に詰まりやすく、筆記性が低下すると共に、筆跡の白色度に劣る問題点が生じた。

【0007】本発明の目的は、軽い筆圧で白色度のある安定したマーキングを得ることができ、またアイロンがけなどの熱を加えることによってきれいに消去することができ、さらに水洗で簡単に筆跡を除去することができると共に、ポリエチレン粒子がインキ組成物から分離することがない等、保存安定性に優れた水性消去性インキ組成物を提供する点にある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明は、分散されたポリエチレン粒子に、更に多糖類を配合し、しかもこれをボールペン用インキ組成物として限定して構成することによって、上記の課題をすべて解決できることを見出し、本発明を完成したものである。

【0009】すなわち、本発明は、分散されたポリエチレン粒子を着色剤として含有し、更に多糖類を含有するボールペン用水性消去性インキ組成物である。

【0010】従って、本発明のインキ組成物を水性ボールペン、特にチャコ用に適用した場合、着色剤として含有しているポリエチレン粒子は、多糖類の配合と共に、ボールペン固有のインキフリーのインキ収容管内においてはじめて保存安定性を現出し、長期保存しても分離や凝集し難くなる。しかもボールチップのペン先において詰まりを起こすこともなく、更に白色度の優れた筆跡を与えることができる。

【0011】一方、水に分散したポリエチレン粒子は常温で造膜性がなく不透明であるが、加熱すると透明な被膜が得られる性質を持つ。即ち、ポリエチレン粒子は、常温では一般に造膜性がなく、その存在は視認できるが、ガラス転移点あるいは融点、流動温度が95～120℃であるため、アイロン等の熱をかけることによって溶解流動し、透明な被膜となる。

【0012】これにより、本発明は、造膜温度が室温より高いポリエチレン粒子を使用したインキ組成物であるため、筆記時は透明であるが、乾燥すると白色となり、生地表面の線跡には固形のチャコとほぼ同等の白さが現出する。また、アイロンがけなど加熱しても不快な臭いがでることもない。また、アイロンがけのように加熱すると造膜し透明膜となり、見た目は消去したことになる。何度でも修正してマーキングすることができる。また、これらは水に良く分散するため水洗いに良く落ちる。

【0013】従って、本発明のインキ組成物は水性ボールペン型のチャコとして好適に用いられるが、本発明のインキ組成物はかかる用途に限定されず、例えばTシャツ、ノート、画用紙、書籍などに対して、従来には全

く提供されていないところの非常に興味のある「消える筆跡のボールペン」として用いることもでき、広範囲の用途に適用できる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明で使用するポリエチレン粒子は、格別限定されるものではないが、ポリエチレンワックスが好適に使用できる。また、融点が85℃～130℃で水に安定分散しているものが好ましい。

【0015】ポリエチレン粒子の粒径は、特に限定されるものではないが、0.3～10μmが好ましい。ポリエチレン粒子の粒径が10μmを越えると、生地表面への定着性が悪くなり、0.3μmより小さいと、水洗いで少し取れにくくなる。なお、保存安定性からポリエチレン粒子は酸化型が好ましい。

【0016】ポリエチレン粒子は水性エマルジョン又は水性ディスパーションとして配合することが望ましい。なお、この場合、市販の水性エマルジョン又は水性ディスパーションをそのまま使用することも可能であるが、例えば、微粉末のポリエチレン粒子を、分散剤の入った水溶液に攪拌しながら投入し、次にそれを分散機にかけ水性分散液とし、これを使用することもできる。

【0017】ポリエチレン粒子の水性エマルジョン又は水性ディスパーションを用いる場合は、アライド・ケミカル社製の商品名「ACポリエチレン629」及び「ACポリエチレン655」を例示することができる。また、興洋化学社製の商品名「ポリエチレンワックスCJ-137」及び「ポリエチレンワックスCJ-71」を例示することができる。中でも、アライド・ケミカル社製の商品名「ACポリエチレン655」及び興洋化学社製の商品名「ポリエチレンワックスCJ-137」が好適である。

【0018】ポリエチレン粒子の使用量は、特に限定されるものではないが、固形量で5～35重量%、好ましくは固形量で10～25重量%であれば十分実施可能である。ポリエチレン粒子の使用量が、固形量で5重量%より少ない場合は筆跡の白さがなくなる。一方、固形量で35重量%を越えると、増粘して生地へのインキの流出が悪くなり、筆記性が低下し、ボールペンとしては必ずしも好適なものではない。

【0019】なお、アライド・ケミカル社製の商品名「ACポリエチレン」等のポリエチレン粒子の微粉末を使用する場合は、既述の通り、分散剤を用いることが好ましい。分散剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリプロピレングリコールポリエチレングリコールブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダが例示できる。

【0020】本発明で使用する多糖類としては、微生物産系多糖類又はその誘導体、水溶性植物系多糖類又は

その誘導体、水溶性動物系多糖類又はその誘導体等の天然多糖類を例示することができる。微生物産系多糖類又はその誘導体としては、例えば、アルラン、キサンタンガム、ウェランガム、ラムザンガム、サクシノグルカン、デキストランなどが例示できる。水溶性植物系多糖類又はその誘導体には、例えば、トラガンシガム、グァーガム、タラガム、ローカストビーンガム、ガディガム、アラビノガラクトンガム、アラビアガム、クイスシードガム、ペクチン、デンプン、サイリウムシードガム、カラギーナン、アルギン酸、寒天などが含まれる。水溶性動物系多糖類又はその誘導体には、例えば、ゼラチン、カゼインなどが含まれる。

【0021】好ましい多糖類としては、微生物産系多糖類又はその誘導体、特に、キサンタンガム、ウェランガム、ラムザンガムなどが挙げられる。キサンタンガムとしては三晶株式会社製商品名「KELZAN」が好適に使用できる。ウェランガムとしては三晶株式会社製商品名「K1A96」が好適に使用できる。ラムザンガムとしては三晶株式会社製商品名「K7C233」が好適に使用できる。

【0022】多糖類は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。多糖類の使用量は、例えば、インキ組成物全量に対して0.01～5重量%、好ましくは0.03～0.5重量%、最適範囲は0.05～0.2重量%である。多糖類の使用量が0.01重量%より少なすぎると、分散性が低下し、ポリエチレン粒子の分離、凝集が生じやすく、保存安定性が悪化する。一方、0.5重量%より多すぎると、インキ組成物の粘度が高くなり、筆記性が低下するが、実用上は支障がない。但し、5重量%を超えると、高粘度になりすぎ、筆記性が悪化し、実用上好ましくない。一方、多糖類を0.05重量%以上加えることにより長期保存安定性が向上する。

【0023】本発明のインキ組成物には、ペン先の乾燥による筆跡のカスレを防ぐために、保湿剤を用いることが好ましい。保湿剤としては、プロピレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、エチレングリコールを例示することができる。ボールペン型チャコ用として用いる場合は、この中でも、特にプロピレングリコール、グ*

*リセリン、エチレングリコールが好適である。

【0024】保湿剤の使用量は、特に限定されるものではないが、0.5～10重量%で十分実用可能である。好適範囲は1～3重量%である。保湿剤の使用量が0.5重量%より少ない場合、ペン先が乾燥し、書き出しにカスレが生じ易い。保湿剤の使用量が10重量%を超えた場合、乾燥し難く（水が飛び難く）、筆跡が白くするのに時間がかかると共に、白さの発色が弱くなる。

【0025】また、本発明のインキ組成物には、腐敗び菌の発生を防止するために防腐防黴剤を使用することが好ましい。例えば、安息香酸ソーダのほか、ゼネカ製商品名「プロクセルXL-2」及び武田製薬社製商品名「コートサイドH」を使用することができる。

防腐防黴剤の使用量は0.1～2.0重量%で十分実用可能であり、好適範囲は0.3～1.0重量%である。防腐防黴剤の使用量が0.1重量%より過小の場合は防腐防黴効果が乏しく、これに対して2.0重量%を超えて用いてもそれ以上の顕著な防腐防黴効果は発揮し難い。

【0026】本発明では水が使用される。水は50～100重量%で十分実用可能であるが、65～85重量%が好適な範囲である。なお、本発明のインキ組成物の粒子径は100～10000cpsであることが望ましい。

【0027】本発明のボールペン用水性消去性インキ組成物は例えば以下の製造方法によって得ることができる。すなわち、ポリエチレン粒子が微粉末の場合は、分散剤の入った水溶液に攪拌しながらポリエチレン粒子を投入する。次に、それを分散機にかけ水性分散液とする。あらかじめ市販されている水性ディスパータイプ又は水性エマルジョンタイプの分散液はその使用できる。多糖類はあらかじめ先にコーネルミキで例えば1%液を作り、それを使用する。分散液に全て先に良く攪拌し、その後、攪拌しながら分散液々に投入する。次に、攪拌後のインキを脱気し、最終インキ組成物とする。

【0028】

【実施例】上記の製法により、下記組成の実施例及び較例のボールペン用水性消去性インキ組成物を試作した。

【0029】

(実施例1)

ポリエチレンワックスエマルジョン（固形量40%）	50.0重量部
（興洋化学社製の商品名「ポリエチレンワックスCJ-137」）	
ラムザンガム（三晶株式会社製商品名「K7C233」）	0.15重量部
エチレングリコール（保湿剤）	6.0重量部
プロクセルXL-2（防腐防黴剤、ゼネカ社製商品名）	0.2重量部
コートサイドH（防腐防黴剤、武田製薬社製商品名）	0.3重量部
水	43.35重量部

【0030】

(実施例2)

ポリエチレンワックス（微粉末）	15.0重量部
-----------------	---------

(アライド・ケミカル社製商品名「ACポリエチレン655」)

ポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル (分散剤)	3.0重量部
キサンタンガム (三晶株式会社製商品名「KELZAN」)	0.2重量部
グリセリン (保湿剤)	4.0重量部
安息香酸ソーダ (防腐防黴剤)	1.5重量部
水	76.3重量部

【0031】

(実施例3)

ポリエチレンワックスエマルジョン (固形量40%)	15.0重量部
(興洋化学社製の商品名「ポリエチレンワックスCJ-137」)	
ラムザンガム (三晶株式会社製商品名「K7C233」)	0.2重量部
エチレングリコール (保湿剤)	2.0重量部
ブロクセルXL-2 (防腐防黴剤、ゼネカ社製商品名)	0.2重量部
コートサイドH (防腐防黴剤、武田製薬社製商品名)	0.3重量部
水	82.3重量部

【0032】

(実施例4)

ポリエチレンワックスエマルジョン (固形量40%)	81.5重量部
(興洋化学社製の商品名「ポリエチレンワックスCJ-137」)	
ラムザンガム (三晶株式会社製商品名「K7C233」)	0.15重量部
エチレングリコール (保湿剤)	3.0重量部
ブロクセルXL-2 (防腐防黴剤、ゼネカ社製商品名)	0.2重量部
コートサイドH (防腐防黴剤、武田製薬社製商品名)	0.3重量部
水	14.85重量部

【0033】(比較例1) 実施例1の配合組成からラムザンガムを除き、その分の配合量を水で調整した以外は実施例1と同じインキ組成物を試作した。

【0034】(比較例2) 実施例1の配合組成でポリエチレンワックスCJ-137を50.0重量部から10.0重量部にし、その分の配合量を水で調整した以外は実施例1と同じインキ組成物を試作した。

【0035】(比較例3) 実施例1の配合組成でポリエチレンワックスCJ-137を50.0重量部から92.5重量部にし、その分の配合量を水で調整した以外は実施例1と同じインキ組成物を試作した。

【0036】次に、上記実施例及び比較例の各インキ組成物をインキ収容管に充填し、さらにこのインキ収容管に充填されたインキ組成物の後端部に更に当該インキの流出と共に追隨する逆流防止剤を充填し、このインキ収容管に、先端にボールチップが嵌合した先栓を接続してなるレフィール構造の水性ボールペンを試作した。そして、各インキ組成物が充填された水性ボールペンについて、生地にマーキングした際の白色度と消去性、インキ組成物の保存安定性、及びチャコとしての筆記性についてそれぞれ評価した。その結果を表1に示す。

【0037】なお、本実施例及び比較例では、上記の通り、レフィール構造の水性ボールペンを用いたが、非レフィール構造のインキ収容管を構成要素とする水性ボールペンにも適用できる。

【0038】上記試作ボールペンのボール径は0.8mm*50

*mmのものを使用した。但し、本発明の消去性インキ組成物を充填した水性ボールペンとしては、0.3~1.2mmのボール径のものが好適に使用でき、中でも0.6~0.8mmのボール径のものが最適に使用できる。

【0039】なお、白色度は、黒色の綿生地に筆記したものを、測定計(ミノルタ社製商品名「CR-241」)を用いてJIS Z8729で定められた物体の表示方法に準拠して測定した。測定結果は測色値「L☆」で示す。「L☆」値が大きいほど白色度が高いことを示している。

【0040】消去性は、筆跡、黒色綿生地及びアイロン消去後の各測色値を測定し、次式に入れて評価した。なお、次式中、「L☆」値は筆跡の測色値、「L0☆」は黒色綿生地の測色値、「L1☆」はアイロン消去後の測色値を示している。

$$\text{消去性}(\%) = \{(L\star - L1\star) / (L\star - L0\star)\} \times 100$$

【0041】保存安定性は、50℃、4℃及び常温のそれぞれの温度で、ボールペンを正立状態と倒立状態に置き、1ヶ月後インキの分離を目視で観察して官能評価した。

【0042】チャコとしての筆記性は、黒色綿生地に実際に筆記し、官能評価した。

【0043】

【表1】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
ポリエチレンワックス（ペースション）（固形量）	50.0 (20)		15.0 (6.0)	81.5 (32.6)	50.0 (20)	10.0 (4.0)	92.5 (37.0)
ポリエチレンワックス（微粉末）		15.0					
ラムザンガム	0.15		0.2	0.15		0.15	0.15
キサントゲンガム		0.2					
ポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル		3.0					
保湿剤	6.0	4.0	2.0	3.0	6.0	6.0	6.0
防腐防霉剤	0.5	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水	43.35	76.3	82.3	14.85	43.5	83.35	0.85
白色度（L _a ）	62.75	41.16	42.65	72.38	56.72	21.32	72.4
保存安定性	良好	良好	良好	良好	分離	良好	良好
消去性（%）	100%	98%	100%	100%	97%	98%	98%
筆記性	良好	良好	良好	良好	インクの出過ぎ	良好	インクが剥離発生

注）配合単位：重量部

【0044】本実施例のインキ組成物を充填した水性消去性ボールペンは、軽い筆圧で使用することができ、インキの流出量が少なくすみ、生地に現れる筆跡の線幅が一定で線に濃淡がでず、さらにペン先に着色剤が析出することもなかった。

【0045】その一方、ポリエチレン粒子は含有しているが多糖類は含有していない比較例1のインキ組成物をボールペン型チャコに用いた場合は、保存安定性に欠け、分離状態が現れ、インキの出過ぎが観察された。これに対して実施例のインキ組成物は、白色度も良好であり、保存安定性にも優れ、さらに消去性及び筆記性も良好であった。

【0046】また、線跡に十分な白さを確保するには、ポリエチレン粒子を固形量として5重量%以上配合することが好ましく、その一方、ポリエチレン粒子を固形量として35重量%を越えて配合した場合は、増粘して、生地へのインキの流出が悪くなり、筆記性が低下し、水性ボールペン、特にボールペン型のチャコとしては必ずしも好適なものではなかった。

* 【0047】

【発明の効果】以上の通り、本発明のインキ組成物は、着色剤として分散されたポリエチレン粒子を含み、更に多糖類を含有するボールペン用水性消去性インキ組成物であるので、軽い筆圧で使用することができ、インキの流出量が少なくすみ、生地に現れる筆跡の線幅が一定で線に濃淡がでず、さらにペン先に着色剤が析出することがなく、アイロンがけなどができ、加熱によって筆跡の消去性を発揮することができ、しかも水洗いで簡単に筆跡を除去することができる。

【0048】また、特に、ポリエチレン粒子がインキ組成物から分離することがない等保存安定性に優れると共に、筆跡の白色度に優れている。

【0049】従って、ボールペン型チャコとして好適に使用することができる。また、ボールペン型チャコのみならず、従来には全く提供されていないところの非常に興味のある「消える筆跡のボールペン」として用いることもでき、広範囲の用途に適用できる。